

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-132662

(43)Date of publication of application : 06.05.1992

(51)Int.Cl.

C04B 35/56
// B01J 35/02

(21)Application number : 02-252950

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 21.09.1990

(72)Inventor : INOUE TAKASHI

MORIYAMA TETSUO

(54) *ELECTRICALLY CONDUCTIVE CERAMIC SINTERED COMPACT*

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject sintered compact having a high porosity, function as a heating unit, deodorizing effects and catalyst carrier characteristics by constructing electrically conductive ceramic powder consisting essentially of silicon carbide and metallic silicon powder as a raw material with specific porous bonds.

CONSTITUTION: An electrically conductive ceramic sintered compact is obtained by using electrically conductive ceramic powder consisting essentially of silicon carbide and metallic silicon powder as a raw material, bonding electrically conductive ceramic grains to fine silicon nitride grains or fiber produced by nitriding of the metallic silicon in a porous form and constructing the sintered compact. The resultant sintered compact has 20-50vol.% apparent porosity and $\leq 1\mu$ average pore diameter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

*[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]*

*[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]*

[Date of extinction of right]

**Partial English Translation of
JP No. 4-132662A**

[Page 463, upper right column, line 10 to lower left column, line 8]

Preparation of conductive ceramic sintered body

Seventy parts by weight of silicon carbide powder (having purity of 98% or more and average grain size of 5.5 μm), 30 parts by weight of metal silicon powder (having purity of 97% or more and average grain size of 5.9 μm), 12 parts by weight, as a molding aid, in total of methyl cellulose organic resin binder, fatty acid sorbitan ester polyethylene glycol (nonionic surfactant), and dynamite glycerin, and 21 parts by weight of water were added and mixed by a mixer for about five minutes. The obtained mixture was adequately kneaded by a continuous kneader. Thereafter, a sheet having a thickness of 1 mm and a width of 70 mm was extruded and molded at a molding pressure of 30 kg/cm^2 by a high-pressure-vacuum extruder to make a plate-shaped test piece. In the same manner, a square honeycomb having outline dimension of 22.5 \times 22.5 mm, cell dimension of 1.5 mm \times 1.5 mm, and rib thickness of 0.5 mm was extruded and molded at a molding pressure of 60 kg/cm^2 to make a honeycomb test piece. Dried green of these pieces was debinded in nitrogen atmosphere at 500°C for three hours, and then was subjected to reaction-sintered in nitrogen atmosphere at 1400°C for six hours to produce plate-shaped and honeycomb-shaped ceramic sintered bodies.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平4-132662

⑫ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月6日

C 04 B 35/56
// B 01 J 35/02

1 0 1 J
G

8821-4 G
2104-4 G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 導電性セラミック焼結体

⑮ 特 願 平2-252950

⑯ 出 願 平2(1990)9月21日

⑰ 発 明 者 井 上 隆 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社
内

⑱ 発 明 者 森 山 徹 夫 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社
内

⑲ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

⑳ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

明 細 書

1. 発明の名称

導電性セラミック焼結体

2. 特許請求の範囲

1. 炭化シリコンを主成分とする導電性セラミック粉末と金属シリコン粉末を原料とし、導電性セラミック粒子が金属シリコンの窒化により生成する微細窒化シリコン粒子或は繊維で多孔状に結合されてなり、見掛け気孔率が20～50容積%、平均細孔径が1 μ m以下の触媒担持性を有する導電性セラミック焼結体。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

この発明は導電性セラミック焼結体に関する。ことに触媒を表面に担持させることにより脱臭機能を有し電気エネルギーにより発熱させるヒーター材料に使用される。

(ロ) 従来の技術

暖房機や調理器等の電化製品に使用されると、ターは、通常ニクロム線又は棒などの金属系発熱

体が主流であり、一部PTCセラミック発熱体を使用されている。これらの発熱体はいずれも輻射用あるいは温風発生用として使用されている。

セラミック発熱体としては炭化シリコン系セラミックを主体とするヒーター用導電性セラミック材料の提案が各種なされている(特公昭57-41796号公報、特公昭61-28144号公報、特開昭58-209084号公報、特開昭60-27653号公報、特開昭60-51661号公報、特開昭61-146780号公報)。

また、暖房や調理時に発生する臭気に対しては脱臭の要望があるが、脱臭機能を兼ね備えた発熱体は知られていない。

(ハ) 発明が解決しようとする課題

前述の如く、金属系発熱体においては、固有抵抗が小さすぎる(ニクロム線で100～200 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)ため、ヒーター用として必要な電力に対して発熱面積を大きくかつ均一にすることができないばかりか、形状も線か棒であるため、立体的なヒーター(例えば、ハニカム型ヒーター)を作ることができない事、又表面が緻密質であるため触媒を効率的

に担持することができず、ヒーター自体が触媒による脱臭機能を有することができなかった。PTCセラミック発熱体において材料的に熱衝撃性が劣るため急熱急冷等の条件下で使用できないこと、またキュリー点をもつ（現在、市場にあるヒーターはキュリー点250℃以下）ため高温度を発熱させることができない。また、金属系発熱体と同様に緻密質であるため、表面に触媒を効率的に担持することができずこのヒーター自体が触媒による脱臭機能を有することができなかった。また従来からいろいろな形で提案されている導電性セラミックにおいても、ほとんどが緻密質であるため前記同様脱臭機能を持たすことができない。一部、工業用電気炉ヒーターとして市場にでている炭化シリコン系ヒーターは多孔質ではあるが、気孔率が比較的小さく（通常5～20%）、又細孔径（気孔径）が大きい（通常平均10 μ m以上）ため、触媒担持するためには不向きであった。

この発明は、このような問題点を全て解決するもので、安価な炭化シリコン及び金属シリコンを

使用し、比較的簡単な製造工程で大量生産ができ、一般電化製品の発熱体に使用され易い比抵抗（ $10^{-1} \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ）をもち高気孔率でしかも細孔径が小さいため、触媒の担持性が優れた導電性セラミックス焼結体を提供することを目的とする。

（二）課題を解決するための手段

この発明によれば、炭化シリコンを主成分とする導電性セラミック粉末と金属シリコン粉末を原料とし、導電性セラミック粒子が金属シリコンの窒化により生成する微細窒化シリコン粒子或は繊維で多孔状に結合されてなり、見掛け気孔率が20～50容置%、平均細孔径が1 μ m以下の触媒担持性を有する導電性セラミック焼結体が提供される。

この発明の導電性セラミック焼結体は、例えば次のようにして製造することができる。

まず、炭化シリコンを主成分とする導電性セラミック粉末、金属シリコン粉末、成形助剤及び水を所定の混合比で配合して混練し、得られた混練物を加圧成形した後、窒素ガス雰囲気中で、予備加熱することによって成形助剤及び水を気化して

除去し次いで本加熱することによって金属シリコン粉末を粒子又は繊維状の窒化シリコンに変換すると共に粒子状の炭化シリコンを主成分とする導電性セラミックと粒子又は繊維状の窒化シリコンとを一体に焼結し多孔性のセラミック焼結体を形成する。

上記炭化シリコンを主成分とする導電性セラミック粉末は、90%以上好ましくは98%以上の炭化シリコンを含有し、2.5～8.5 μ m好ましくは4～7 μ mの平均粒径を有する。

上記金属シリコン粉末は、3～9 μ m好ましくは4～8 μ mの平均粒径を有する。

上記成形助剤は、例えばメチルセルロース系樹脂、脂肪酸ソルビタンエステルポリエチレングリコール、ダイナマイトグリセリン等を用いることができる。

配合比は、炭化シリコンを主成分とする導電性セラミック粉末：シリコン粉末：成形助剤：水を60～80：20～40：8～16：16～26とするのが好ましい。混練は、コンテナスニグ等によって行うこ

とができる。得られた混練物は、押出成形、圧縮成形等によって加圧成形される。この加圧成形は、例えば板状、ハニカム状等導電性セラミック焼結体の用途に応じた形状にすることができる。

この後窒素ガス雰囲気中で予備加熱することによって成形助剤及び水を気化して除去し次いで本加熱することによって金属シリコン粉末を粒子又は繊維状窒化シリコンに変換すると共に粒子状の炭化シリコンを主成分とする導電性セラミックと粒子又は繊維状の窒化シリコンとを一体に焼結し多孔性の導電性セラミック焼結体を形成する。

上記窒素ガス雰囲気は、混練物（成形後）中にSiO₂の生成を防ぐと共にシリコン粉末を窒化するためのものであって、通常50～150mmHgの窒素ガス圧力とするのが好ましい。

上記予備加熱は、通常400～700℃で1～5時間行なわれる。上記で本加熱は、シリコン粉末を粒子又は繊維状の窒化シリコンに変換すると共に粒子状炭化シリコンを主成分とする導電性セラミックと粒子又は繊維状窒化シリコンとを一体に焼結しう

る温度で行うのが適しており、例えば50～150mmHgの窒素ガス圧力下、1350～1450℃の温度で通常3～9時間行う。

得られた導電性セラミック焼結体は、多孔性である。この見掛け気孔率は、通常20～50容量%(アルキメデス法)である。この細孔径は、通常1μm以下(水銀圧入法)である。この後、得られた多孔性の導電性セラミック焼結体に、その細孔内に公知の方法によって脱臭性触媒を吸着させ、次いで所定の配線を付与して脱臭機能を有するセラミックヒータを作製することができる。脱臭性触媒としては、Ptを含む白金系金属、Pd、Rh等を担持させることができる。

(ホ) 作用

金属シリコンの窒化によって形成された、微細な粒子又は繊維状窒化シリコンが、導電性セラミック粒子を結合し、高気孔率でしかも細孔径の著しく細かい多孔質の焼結体(比表面積の大きい多孔質)を形成する。この焼結体は、貴金属系等の触媒粒子を効率よく且つ強固に担持し、 10^{-1} ～

$10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ の適当な比抵抗を有するため、触媒処理された焼結体は、電気エネルギーにより自己発熱し必要な温度に維持される事により、ヒータとしての機能と共に脱臭効果を有する発熱体となる。

(ヘ) 実施例

以下、この発明を実施例により更に具体的に説明するが、この発明はこの実施例に限定されるものではない。

導電性セラミック焼結体の作製

炭化シリコン粉末(純度98%以上、平均粒径5.5μm)70重量部、金属シリコン粉末(純度97%以上、平均粒径5.9μm)30重量部、成形助剤としてメチルセルローズ系有機樹脂バインダー、脂肪酸ソルビタンエステルポリエチレングリコール(非イオン系界面活性剤)及びダイナマイトグリセリン合計12重量部、それに水21重量部を加えて、ミキサーで約5分間混合する。得られた混合物をコンティニアスニードで充分混練した後に高圧真空押出成形機で厚み1mm巾70mmのシートを成形圧力30Kg/cm²で

-7-

-8-

押出成形し、板状テストピースとする。又同様な方法で外形寸法22.5x22.5mmセル寸法1.5mmx1.5mm、リブ厚み0.5mmの角型ハニカムを成形圧力60Kg/cm²で押出成形しハニカムテストピースとする。これらの乾燥グリーンを窒素雰囲気中で500℃3時間脱バインダーした後に窒素雰囲気中で1400℃で6時間反応焼結させて板状とハニカム状のセラミックス焼結体を形成した。

導電性セラミック焼結体の物性と電気特性

上述のようにして得られた板状及びハニカム状導電性セラミックス焼結体の物性値、及び比抵抗値は第1表に示すとおりである。

(以下余白)

第1表

| | | |
|----------------------|-------------------------|--|
| 板状 サンプル | 見掛け比重 | 3.16 |
| | 嵩比重 | 2.11 |
| | 見掛け気孔率 | 33.3% |
| | 曲げ強度 | 7.2Kg/mm ² |
| | 熱衝撃性 | ΔT1000℃ |
| サハ ンニ ブカ ルム | 比抵抗 (電極は板厚 方向に平行) | 52Ω・cm |
| | 結晶組成 | SiC・α-Si ₃ N ₄ ・ β-Si ₃ N ₄ |
| サハ ンニ ブカ ルム | 電気抵抗 L=20mm | 7.5Ω |

なお、電気特性を測定するための電極は、オミック型銀ペーストを塗布後580℃で10分焼付したものをを用いた。上述板状セラミックス焼結体は直径20mmに切断して上記と同様の電極を形成した。

-9-

-463-

-10-

この電極は、第1図のグラフ図で示す様に20°C~500°Cの範囲でおよそ60~20Ω・cmの比抵抗を呈した。また、上記ハニカムセラミック焼結体の破断面の電子顕微鏡写真を第2図に示す。炭化シリコン粒子間に微細な窒化シリコン粒子及び繊維が存在しているのが観察される。第3図には、本サンプルの水銀圧入法による細孔分布のグラフを示す。第3図からもわかるように細孔径は、約0.01~0.3μmである。

第4図(a)に、白金系触媒を担持した時の概念図を示す。第4図(b)(第4図(a)のA部拡大図)に示すように、炭化シリコン粒子1の廻りを金属シリコンが一旦気相を介して窒化された微細な窒化シリコン粒子2aや繊維2bがとり囲み、これらの微細粒子2の表面に白金系粒子が担持されている。次に前記同様の原料配合したものを大型押出成形機を用い厚み3mm、巾150mmのシートを成形圧力35kg/cm²で押出成形する。また同様に外形寸法140.5×40.5、セル寸法1.5×1.5、リブ厚み0.5mmのハニカムを成形圧力50kg/cm²で押出成形する。こ

れらの成形品を乾燥後適当な寸法に切断し前記と同様の条件で焼成する。これらの焼成サンプルにそれぞれアルミ溶射により電極を形成し発熱ヒーターとする。

第5図に得られた面状ヒーターの説明図を示す。面ヒーター4は常温抵抗15Ωをもち外寸220mm×250mm×3mm、電極巾10mm、電極間距離200mmで電極5の間にリード板6を介して100Vの電圧を印加した時ヒーター温度は平均300°C、電力1200Wとなり暖房用や調理用の面状発熱ヒーターとしては極めて適切なものである。又本サンプル表面に白金系等の触媒を担持させることにより、調理時の臭いがヒーター表面の触媒により酸化されて脱臭される。

第6図にハニカムヒーターの説明図である。ハニカムヒーター7は常温抵抗13Ωをもち外寸法140.5(巾)×40.5(高)×10(奥行)mmで、高さ方向に相対する電極8が形成されており、この電極8にリード板9を介して電圧を印加させ発熱させる。セル10は寸法1.5×1.5で厚み0.5mmのリブ11で囲われた空孔で奥行方向に貫通している。又ハニカムヒ-

-11-

ター7の表面には、白金系触媒がヒーター外寸容量1000cm²に対して0.75g担持されている。第7図は第6図で示したハニカムヒーター7を利用した温風発生機の説明図である。モーター12に接続されたファン13により送風路14に臭いを含む冷風が送り込まれ、整流板15によって整流された臭いを含む風は、発熱されたハニカムヒーター7を通過する時その表面に担持された白金系触媒と接触し、臭いは酸化され無臭の温風となって出ていく。この時ハニカムヒーター7に形成されている電極8に100Vの交流電圧を印加し、送風量毎分0.7m³にした時平均温風温度は約180°C(室温20°C時)でヒーターの表面温度は約270°C、電力は1200Wである。

また、本ハニカムヒーターの脱臭特性を第8~10図に示す。第8図はヒーター温度に対するCOの浄化率、第9図はヒーター温度に対するアンモニア(NH₃)の浄化率、第10図はヒーター温度に対するアセトアルデヒド(CH₃CHO)の浄化率である。第8~10図共にSV値は180.000/Hrの条件である。

-12-

いずれのガスにおいても、本ハニカムヒーターの脱臭効果は大きく、これらのヒーターを使用すれば、温風暖房機用として使用した時には、室内の脱臭を合わせて行うことができる。また、調理機の電気オープン或はコンベクション型電子レンジとして本ハニカムヒーターを使用した時には、調理時に発生する各種臭いや煙を脱臭しながら調理用の発熱体として利用できる。食器乾燥器、衣類乾燥機にしても同様である。

尚、本焼結体に貴金属系の触媒を担持する場合、アングコートとしてターアルミナコートを行ってさらに触媒担持性を向上することもできる。

(ト) 発明の効果

この発明によれば気孔率が高く、細孔径が小さく触媒担持性優れ、発熱体としての機能と共に脱臭効果をも合わせもつ導電性セラミック焼結体を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の実施例で作製した板状導電セラミック焼結体の温度-比抵抗特性の図、第

-13-

-464-

-14-

2 図は、同じく導電性セラミックハニカム焼結体の破断表面の電子顕微鏡写真の図、第 3 図は、同じく導電性セラミックハニカム焼結体の細孔分布を示すグラフ図、第 4 図は、同じく導電性セラミックハニカム焼結体に白金系触媒を担持した時の説明図、第 5 図は、同じく導電性セラミック焼結体を用いた面状ヒーターの説明図、第 6 図は、同じく導電性セラミックハニカム焼結体を用いたハニカムヒーターの説明図、第 7 図は、第 6 図で示したハニカムヒーターを利用した温風発生機の説明図、第 8 図は、第 6 図で示したハニカムヒーターのヒーター温度に依する CO (一酸化炭素) 浄化率の関係グラフ図、第 9 図は、同じくヒーター温度に対するアンモニアの浄化率の関係グラフ図、第 10 図は、同じくヒーター温度に対するアセトアルデヒドの浄化率の関係グラフ図である。

3 ……白金系粒子、
4 ……面状ヒーター、5 ……電極、
6 ……リード板、7 ……ハニカムヒーター、
8 ……電極、9 ……リード板、
10 ……セル、11 ……リブ、
12 ……モーター、13 ……ファン、
14 ……送風機、15 ……整流板。

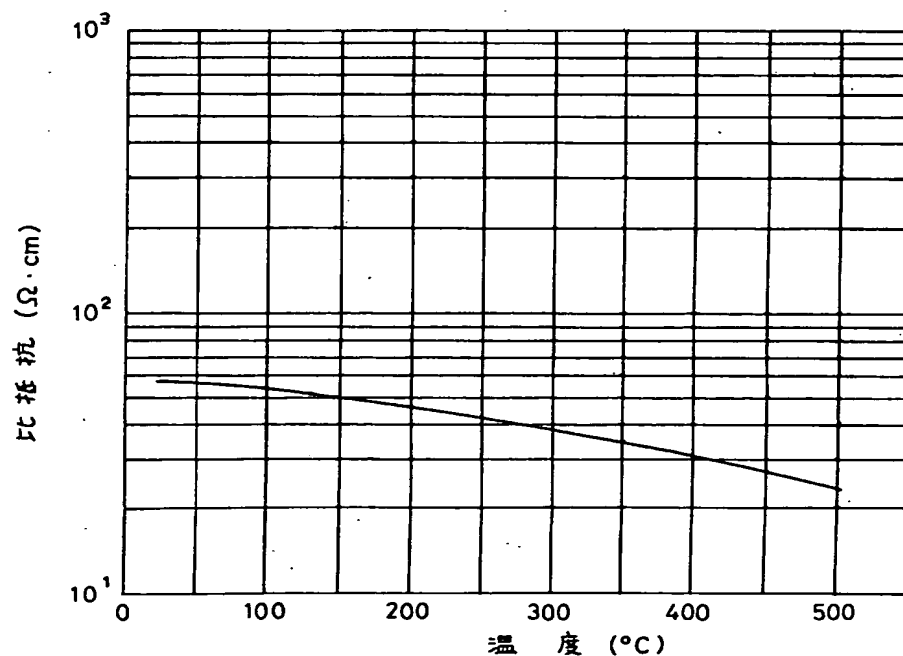
代理人 弁理士 野 河 信太郎

1 ……炭化シリコン粒子、
2 a ……窒化シリコン (Si₃N₄) 粒子、
2 b ……窒化シリコン (Si₃N₄) 繊維、

-15-

-16-

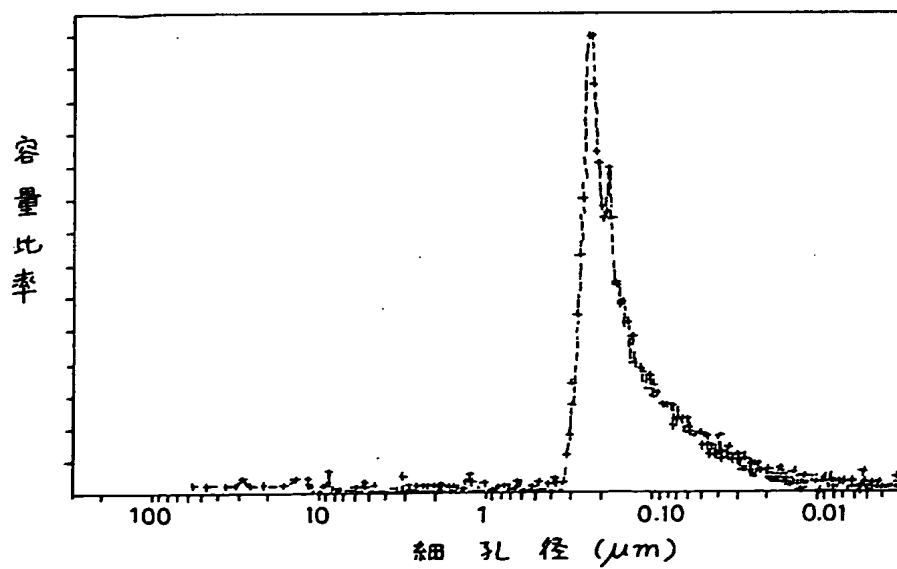
第 1 図



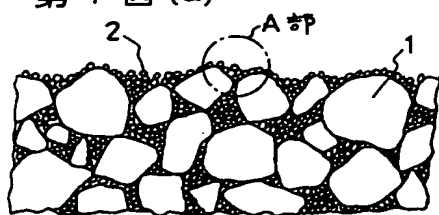
第 2 図



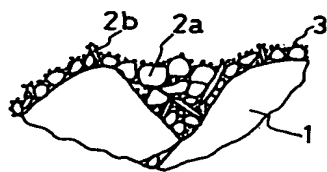
第 3 図



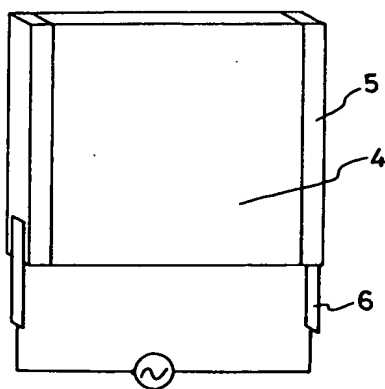
第 4 図 (a)



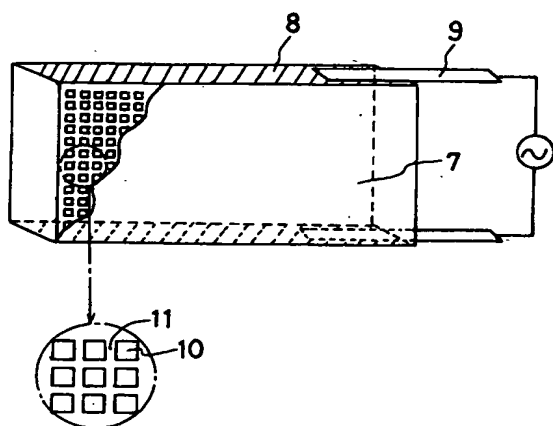
第 4 図 (b)



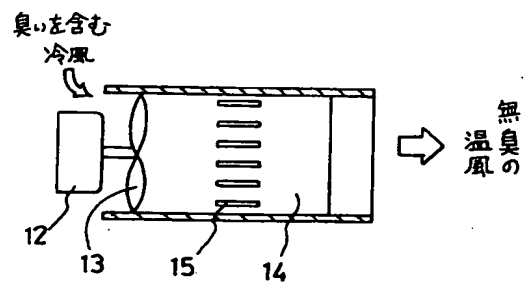
第 5 図



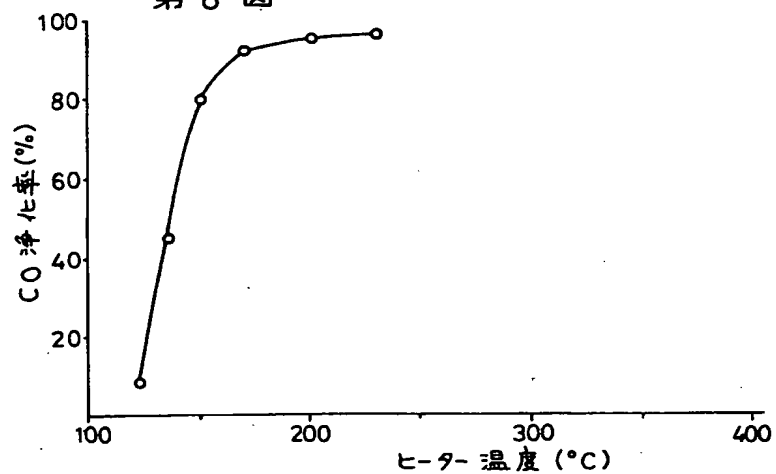
第 6 図



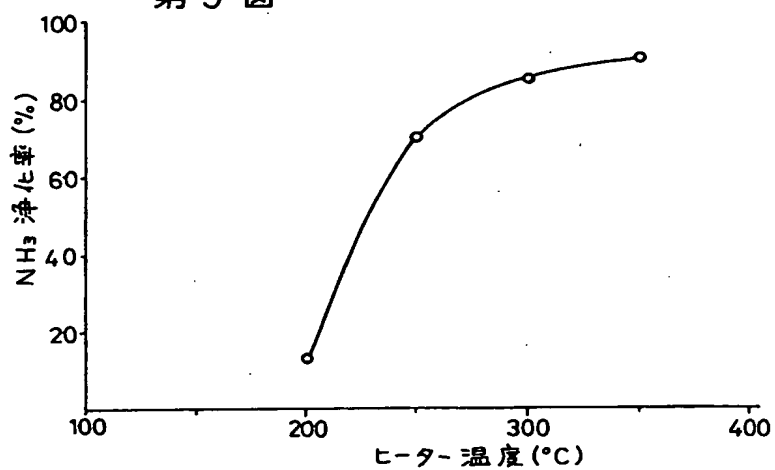
第 7 図



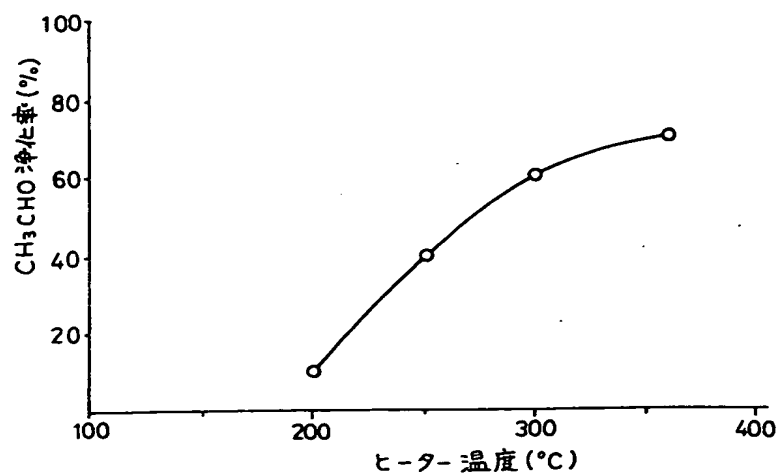
第 8 図



第 9 図



第 10 図



手続補正書 (方式)

平成2年 2月21日
平成3年 2月 21日 差出

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示
平成2年特許願第252950号
2. 発明の名称
導電性セラミック焼結体
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 大阪市阿倍野区長池町2番22号
名 称 (504) シャープ株式会社
代表者 辻 晴 雄
4. 代理人 〒530
住 所 大阪市北区西天満5丁目1-3クオーター・ワンビル
電話(06)365-0718
氏 名 弁理士(6524)野 河 信太郎
5. 補正命令の日付 平成3年1月22日(発送日)
6. 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄及び図面
7. 補正の内容
別紙のとおり



補正の内容

1. 明細書第11頁第4行目～第6行の「電子顕微鏡写真を第2図に示す、炭化シリコン粒子間に微細な窒化シリコン粒子及び繊維が存在しているのが観察される。」を「電子顕微鏡写真の図(第2図)から炭化シリコン粒子1間に微細な窒化シリコン粒子2a及び窒化シリコン繊維2bが存在しているのが観察される。」に補正する。

2. 図面の第2図を別紙添付図のように補正する。



方式
手続

第 2 図

